

PCT/JP 2004/011529

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

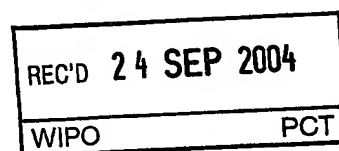
04. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月11日

出願番号  
Application Number: 特願2003-291523  
[ST. 10/C]: [JP 2003-291523]



出願人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

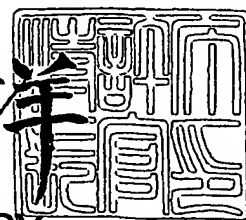
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋

BEST AVAILABLE COPY



【書類名】 特許願  
【整理番号】 256205  
【提出日】 平成15年 8月11日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G01N 27/414  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 福谷 和彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 米原 隆夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 宮田 浩克  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 石田 陽平  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 田 透  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001007  
    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
    【代表者】 御手洗 富士夫  
【代理人】  
    【識別番号】 100065385  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 山下 穰平  
    【電話番号】 03-3431-1831  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100122921  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志村 博  
    【電話番号】 03-3431-1831  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010700  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0213163

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基板上に絶縁層を介して基板にほぼ垂直な柱状細孔を有する多孔質膜を備え、  
該多孔質膜は、第一の成分を含み構成される柱状物質が、前記第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から、該柱状物質を除去して形成されていることを特徴とする電界効果トランジスタ。

**【請求項 2】**

前記多孔質膜は、絶縁材料又は半導体材料からなることを特徴とする請求項 1 記載の電界効果トランジスタ。

**【請求項 3】**

前記半導体材料が、シリコン、ゲルマニウム又はシリコンとゲルマニウムのいずれかを主成分とする材料であることを特徴とする請求項 2 記載の電界効果トランジスタ。

**【請求項 4】**

前記絶縁材料が、酸化シリコンを主成分とする材料であることを特徴とする請求項 2 記載の電界効果トランジスタ。

**【請求項 5】**

前記柱状細孔の平均孔径が 20 nm 以下であり、平均細孔密度が  $1.5 \times 10^{11}$  個 /  $\text{cm}^2$  以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電界効果トランジスタ。

**【請求項 6】**

前記柱状細孔の表面に、特定の検出物質を検出するための被検出物質を有する請求項 1～5 のいずれかに記載の電界効果トランジスタ。

**【請求項 7】**

前記検出物質が、生体材料であることを特徴とする請求項 6 記載の電界効果トランジスタ。

**【請求項 8】**

前記検出物質が、被検出物質と接触することによって電氣的荷電状態の変化を起こさせることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の電界効果トランジスタ。

**【請求項 9】**

請求項 1～請求項 8 のいずれかに記載の電界効果トランジスタを用いたセンサ。

**【請求項 10】**

電界効果トランジスタを用いたセンサの製造方法であって、  
基板上にほぼ垂直な多数の柱状部材とこの柱状部材を取り囲む構造部材とを備える構造体を用意する工程と、  
前記柱状部材を除去し、前記構造部材に柱状細孔を形成する工程と、  
該柱状細孔を形成した前記構造部材による多孔質膜をアニールする工程とを含むことを特徴とするセンサの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】電界効果トランジスタ及びそれを用いたセンサ並びにその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電界効果型トランジスタの感应部（ゲート絶縁膜等）上に基板に垂直な円柱形状をした多孔質膜を用いた電界効果トランジスタ、及びそれを用いたセンサに関するもので、特にガス（気体分子等）を検知するガスセンサ、たんぱく質等の生体材料を検知するバイオセンサ、溶液中のpHを検出するpHセンサなど、化学的あるいは物理的な変化を電気的な変化に置き換えるセンサに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、電界効果トランジスタを用いたセンサは広く知られている（特許文献1参照）。その中で、電界効果トランジスタの感应部上に、ナノ構造体を形成して、検出対象物質の測定感度を向上させる試みが数多くなされている。例えば、センサ感应部への生体成分（細胞、レセプタ、ガンマグロブリン等）の機械的な定着を高め、さらに信号転送特性及び測定感度を高めるために、電界効果型トランジスタの感应部にナノ構造体（複数の材料粒子（クラスター）により構成された構造体）を形成したセンサが公開されている（特許文献2参照）。具体的には、センサの活性の接触面をそれぞれの生体成分の外側の輪郭形状にはほぼ一致するように構造化している。

【特許文献1】特開昭56-76043号公報

【特許文献2】特開平10-185864号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

しかしながら、従来の方法では、図9に示したようにセンサの感应部に材料粒子（クラスター）を打ち込んでナノメートルレベルの構造を形成するため、生体成分の外側の輪郭形状にはほぼ一致するように、構造体の形状を制御することは非常に困難である。また、多孔性の層を作製することが可能であると示されているが、その細孔径及びその細孔密度等を制御することは非常に困難であり、生体分子を細孔内へ高密度にたんじさせることは非常に困難を要する。また、形成方法によっては、センサ感应部（ゲート絶縁膜等）に欠陥等を生じさせ、測定感度を低下させる可能性がある。

## 【0004】

そこで、本発明は、上記の問題に対して、基板に対して垂直で、かつ、細孔密度が高く、及び細孔径が20ナノメートル以下の円柱状の細孔を有した多孔質膜を電界効果トランジスタの感应部に形成することで、測定感度が高く応答性に優れた電界効果トランジスタ及び、それを用いたセンサを提供するものである。

## 【0005】

さらに、本発明は、前述の電界効果トランジスタを用いたセンサを簡便に低コストで作製する製造方法を提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上述の課題を解決するため、本発明は、本出願の第一の発明は、電界効果トランジスタにより、気体分子や生体分子等による感应部の物理的あるいは化学的な変化を電気的に読み取るセンサであって、電界効果型トランジスタの感应部に、基板に垂直な円柱状の細孔を有する多孔質膜を有することを特徴とする。また、本発明のセンサは、多孔質膜を構成する材料が半導体材料あるいは絶縁体材料からなることを特徴とする。

## 【0007】

特に多孔質膜を構成する材料が半導体材料である場合は、シリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合物を主成分とする材料であることが望ましい。さらに、半導体材料は非晶質状態よりも結晶性を有するほうが好ましい。

## 【0008】

また、特に多孔質膜を構成する材料が絶縁体材料である場合は、酸化シリコンであることが望ましい。

## 【0009】

さらに、多孔質膜内の細孔は、平均孔径が20nm以下であり、かつ平均密度が $1.5 \times 10^{11}$ 個/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。これにより、多孔質膜内の細孔の表面積が著しく大きくなるため、検出物質の付着サイトが増加し、測定感度が著しく増加する。特に、検出物質がガス等の気体分子等の小さい分子である場合は、多孔質膜内の細孔表面全体に付着できるため、感度を著しく増加できる。

## 【0010】

また、本発明のセンサは、検出物質が生体物質である場合、多孔質膜表面に付着した被検出物質と検出物質の選択反応により、電界効果型トランジスタの感応部に電位変化を起こさせることを特徴とする。これにより、検出物質が安定に多孔質膜内に結合するため、安定な測定が可能となる。さらに、細孔内に生体分子を導入することにより、通常より安定に保持できるため、長時間にわたり運転可能に保持することができる。

## 【0011】

また、本出願の第二の発明は、電界効果型トランジスタの感応部上に、第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る半導体材料である第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体を用意する工程、柱状物質を除去し、多孔質膜を形成する除去工程、及び除去工程により得られる柱状の空孔を有する多孔質膜をアニールする工程を有することを特徴とするセンサの製造方法である。

## 【0012】

なお、第二の発明において、柱状物質がアルミニウムであり、部材がシリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウムあることが望ましい。

## 【0013】

このような方法で気体分子、生体分子等の検出対象物質を付着させる多孔質膜を形成すると、膜形成工程と除去工程のみで細孔を形成できるため、細孔形成にフォトリソグラフィー等の半導体プロセスを使用せずにすみ、安価にセンサを製造することができる。

## 【0014】

本発明を成すに至った経緯について説明すると、本発明者らは、アルミニウムを用いた微細構造体に関して研究を進めていたところ、下記のような知見を得た。

## 【0015】

即ち、スパッタリング法などの非平行状態で材料を形成する成膜方法により、基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、シリコン及びゲルマニウムなどの半導体材料を添加したところ所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムがシリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合体の中に形成される場合があることを見出したのである。また、その柱状構造のアルミニウムが形成された膜をシリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合体よりも、アルミニウムを優先的に溶かす溶液に浸すことで、従来の方法では、形成することが困難な細孔径及び細孔密度をもった半導体材料（酸素を含む場合もある）からなる多孔質膜が形成できることが分かった。なお、ここで形成された多孔質膜は非晶質材料である。また、熱アニールにより非晶質状態の半導体材料からなる多孔質膜を結晶化させたところ、この多孔質膜はp型伝導を示す半導体特性を示すようになった。また、多孔質膜表面へ、気体分子等の検出対象物質を付着させたところ、多孔質膜の電気伝導度（例えば、電子伝導状態）が大きく変化することが分かった。また、その多孔質膜を電界効果トランジスタの感応部上に形成したところ、より高感度に検出対象物質を検出することができた。

## 【0016】

そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

## 【0017】

なお、このように、第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る半導体材料である第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から、柱状物質を除去して形成されている多孔質膜では、従来技術では達成することが困難の細孔径と細孔密度を有する半導体材料からなる多孔質膜を形成できる。そのため、検出対象物質を付着させる表面領域が著しく大きくなるため、センサの感度を上げることが可能になる。さらには、細孔は膜面に対してほぼ垂直な柱状径状をしており、また、細孔の径は膜面に対してほぼ一定であるため、検出対象物質の付着脱離が早くなり、センサの応答性を向上させることも可能となる。

#### 【発明の効果】

##### 【0018】

本発明によれば、第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から、その柱状物質を除去して形成されている多孔質膜を生体分子や気体分子等の化学種を付着させる付着部とし、その多孔質膜を電界効果トランジスタの感応部上に形成することで、従来のセンサよりも構造的に安定で感度が高く、さらに反応速度が高いセンサを提供することができる。

##### 【0019】

また、本発明は、上記のセンサを簡易に低コストで製造することができる製造方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0020】

以下、本発明の最良の形態について図面を参照して説明する。

##### 【0021】

#### <センサの構成>

図1は、本発明のセンサの一例を示す概略図である。この例では基板に垂直な数ナノメートルから数十ナノメートルサイズで高密度 ( $1.5 \times 10^{11}$  個/ $\text{cm}^2$  以上) に形成された細孔をもった多孔質膜を電界効果トランジスタの感応部であるゲート絶縁膜上に形成した例を示している。

##### 【0022】

図1において、101が半導体基板であり、102がソース領域、103がドレイン領域、104が感応部であるゲート絶縁膜、105が細孔、106が多孔質膜である。本発明のセンサは、電界効果トランジスタの感応部（ここではゲート絶縁膜）上に形成された基板に対してほぼ垂直に形成された円柱状の細孔105を有する多孔質体106と電界効果トランジスタから主に構成される。

##### 【0023】

図2は、本発明のセンサに用いられた多孔質膜の一例を示したものである。図2(a)は膜表面から見た概略図であり、図2(b)は、(a)の多孔質体をAA'で切り取った断面の概略図を示す。111が細孔、112が多孔質膜を構成している部材、113が電界効果トランジスタの感応部（ここではゲート絶縁膜）を示している。

##### 【0024】

本発明のセンサは、多孔質膜として基板に垂直な細孔を有するシリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合物を主成分（酸素を除く）とする半導体材料からなる多孔質膜、あるいは、酸化シリコンを主成分とする絶縁体材料からなる多孔質膜を使用することを特徴とする。また、細孔111は、図2(a)(b)に示されているように多孔質膜を構成する部材112により、お互いに分離されており、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。

##### 【0025】

また、本発明のセンサを構成している多孔質膜内の細孔は、図2(b)に示されているように円柱形状である。また、細孔の平均孔径（膜面から見た細孔の平均直径を示す）は、1ナノメートル以上50ナノメートル以下であり、望ましくは1ナノメートル以上20ナノメートル以下である。さらに、細孔の平均密度は、少なくとも  $1.5 \times 10^{11}$  個/

$\text{cm}^2$ 以上である。ここで示した細孔の直径とは、図2 (b)における $2r$ を示し、細孔の間隔とは図2 (b)における $2R$ を示している。

#### 【0026】

さらに、本発明のセンサを構成している多孔質膜が半導体材料からなる場合には、主に酸素（細孔表面が酸化されているため）とシリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合物から構成され、かつ、その組成は、酸素を除くすべての元素に対して、アルミニウムを0.1 atomic %以上30 atomic %以下であり、シリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合体を70 atomic %以上99.9 atomic %以下含むことが望ましい。

#### 【0027】

また、本発明のセンサを構成している多孔質膜が絶縁体材料からなる場合には、主にシリコンの酸化物から構成され、かつ、その組成は、酸素を除くすべての元素に対して、アルミニウムを0.1 atomic %以上30 atomic %以下であり、シリコンを70 atomic %以上99.9 atomic %以下含むことが望ましい。

#### 【0028】

また、本発明のセンサを構成している多孔質膜の構成材料は、酸素を除いて、シリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合物を主成分とすることが望ましいが、アルゴン (Ar)、窒素 (N)、水素 (H) などの各種の元素を含有してもよい。

#### 【0029】

なお、多孔質膜の表面は典型的には酸化されているため、多孔質体の構成材料が半導体材料である場合においても、多孔質膜を組成分析した場合には酸素が含まれる。

#### 【0030】

また、本発明のセンサを構成している電界効果トランジスタは、単結晶シリコン基板を用いた電界効果トランジスタ、あるいはガラス等の絶縁基板上に多結晶シリコンや非晶質シリコン、あるいは有機半導体を用いた薄膜型電界効果トランジスタなどが好ましいが、センサの感度に影響を及ぼさなければ、化合物半導体等、どの材料を用いた電界効果トランジスタでも問題はない。なお、典型的に電界効果トランジスタは、図1に示されているようにソース領域、ドレイン領域、ゲート絶縁膜からなることが望ましい。

#### 【0031】

また、本発明のセンサを構成しているゲート絶縁膜104は、典型的には酸化シリコンであるが、酸化ハフニウム、窒化シリコン、酸化アルミニウム等、様々な絶縁材料を使用することは可能である。なお、ゲート絶縁膜を構成する材料はセンサの動作に支障がなければ、どのような絶縁膜を用いてもかまわない。

#### 【0032】

なお、本発明の電界効果トランジスタの感応部とは、基本的にはゲート絶縁膜のことを示しているが、ゲート絶縁膜（典型的には酸化シリコン）上に形成した、酸化アルミニウムや窒化シリコン等も含むこともある。さらには、本発明の電界効果トランジスタの感応部として、酸化シリコン等のゲート絶縁膜上に形成した電極を含む場合もある。

#### 【0033】

また、このような構成をした多孔質膜を有するセンサは、図3に示すように細孔表面への $\text{NO}_2$ 、アンモニア、水分子、酸素、エタノール等の気体分子（ガス種等）144の付着により、多孔質膜145の電氣的荷電状態を変化させる。それにより引き起こされる電氣的パラメータの変化が、電界効果トランジスタにより読み取られ、これにより気体分子等の有無や濃度を測定することができる。なお、本発明で用いられた多孔質膜は気体分子が吸着する面積が著しく大きいため、電氣的荷電状態の変化が大きく、より高感度に測定できる。

#### 【0034】

さらに、多孔質膜内の細孔内には、図4のように、検出物質と選択的に結合する被検出物質を付着することができる。また、多孔質膜内の細孔表面には、特定の検出物質のみが

選択的に付着するように、薬品により表面を修飾することもできる。

#### 【0035】

このような構成をした多孔質膜を有するセンサは、図4のように、細孔内部に特定の生体分子と結合する被検出物質である生体分子154を導入することで、検出物質である生体分子155のみを細孔内に定着させることができる。この定着もまた、多孔質膜の電気的荷電状態を変化させるため、これにより引き起こされる電界効果トランジスタの電気的変化を読み取ることで、特定の生体分子の有無や量を測定することができる。なお、細孔内に導入された被検出物質である生体分子は、測定に関係ない被検出物質等との接触が制限されるため、長時間安定に保持することができる。

#### 【0036】

また、図4のように、細孔内に被検出物質である生体分子が導入されている場合は、細孔の大きさ以上の被検出物質は細孔内に入り得ないため、不純物の影響による測定感度の低下を低減できる。なお、気体分子や生体分子等の化学種を付着させる多孔質膜の材質及び細孔径、細孔密度を最適化することで、感度を著しく増加させることができる。

#### 【0037】

また、図1の例では、基板内に作製した電界効果トランジスタを用いた例を示したが、図5のように、支持基板（図示せず）上に形成した、薄膜型電界効果トランジスタ構造を用いても特に問題はない。図5においては、171が多孔質膜であり、172がゲート絶縁膜、173がゲート電極、174がソース電極、175がドレイン電極である。

#### 【0038】

##### <センサの製造方法>

以下、本発明によるセンサの製造方法について詳細に説明する。図6、7は、本発明のセンサの製造方法の一例を示す説明図である。図6、7の(a)～(f)の順に追って説明する。また、図8(a)、(b)は、本発明のセンサに用いられる多孔質膜の製造方法の一例を示す。本製造法の特徴は、電界効果トランジスタ上の感応部への多孔質膜形成部分である(b)(c)(d)にあり、その他の工程は、通常の電界効果トランジスタの製造方法が適用できる。なお、ここでは、単結晶基板を用いた電界効果トランジスタの製造方法の概略図が示されているが、これに限定されるものではない。

#### 【0039】

(a)工程：ゲート絶縁膜（感応部）122を形成する。単結晶シリコン基板上に熱酸化法を用いて、酸化シリコン（ゲート絶縁膜）122を形成する。ゲート絶縁膜の形成方法は、熱酸化法に限らず、プラズマCVD法など、どの絶縁膜形成法を適応してもよい。

#### 【0040】

(b)工程：次に、ゲート絶縁膜122上に、第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る半導体材料である第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体を用意する。

#### 【0041】

例えば、マトリックス（第二の成分）内に柱状構造（第一の成分）を形成するアルミニウムとシリコン（あるいはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）を用意し、スパッタリング法などの非平衡状態の物質を形成できる方法により、基板上に構造体（アルミニウムシリコン混合膜あるいはアルミニウムゲルマニウム混合膜あるいはアルミニウムシリコンゲルマニウム混合膜）を形成する。

#### 【0042】

このような方法でアルミニウムシリコン混合膜またはアルミニウムゲルマニウム混合膜あるいはアルミニウムシリコンゲルマニウム混合膜を形成すると、図8(a)のようにアルミニウムとシリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）が準安定状態のミクロ相分離膜となり、アルミニウムがシリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）マトリックス内に数nmレベルのナノ構造体（柱状構造体）を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は1ナノメートル以上～50ナノメートル以下であり、好ましくは1ナノメートル以上～2



0 ナノメートル以下である。さらに、平均密度は  $1.5 \times 10^{11}$  個 /  $\text{cm}^2$  以上である。

【0043】

なお、アルミニウムとシリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）の混合膜において、形成される膜中のシリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）の量は、アルミニウムとシリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）の全量に対して 20～70 atomic % であり、好ましくは 25～65 atomic %、さらに好ましくは 30～60 atomic % である。膜形成条件にもよるが、シリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）量が斯かる範囲内であれば、シリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン混合膜（またはアルミニウムゲルマニウム混合膜あるいはアルミニウムシリコンゲルマニウム混合膜）が得られる。

【0044】

上記のアルミニウムとシリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）の割合を示す atomic % とは、シリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）とアルミニウムの原子の数の割合を示し、atomic % あるいは at % とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法（ICP法）でアルミニウムシリコン混合膜（またはアルミニウムゲルマニウム混合膜あるいはアルミニウムシリコンゲルマニウム混合膜）中のシリコン（またはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）とアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

【0045】

(c) 工程：次に、柱状物質を除去する。例えば、上記のアルミニウムシリコン混合膜（またはアルミニウムゲルマニウム混合膜あるいはアルミニウムシリコンゲルマニウム混合膜）中の柱状物質であるアルミニウムを濃硫酸でエッチングし、マトリックス内（ここではシリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンゲルマニウム）内に細孔を形成する。これにより図 8 (b) のような多孔体が形成される。なお、上記の多孔体中の細孔は、孔径が 1 ナノメートル以上～50 ナノメートル以下、好ましくは 1 ナノメートル以上～20 ナノメートル以下であり、平均密度が  $1.5 \times 10^{11}$  個 /  $\text{cm}^2$  以上である。

【0046】

エッチングに用いる溶液は、例えばアルミニウムを溶かしシリコン（またはゲルマニウム）をほとんど溶解せず、かつ、シリコンを酸化しにくい、濃硫酸が好ましい。あるいは、エッチングによる細孔形成に不都合がなければ、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸や水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液あるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもかまわない。またエッチング条件、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する多孔質膜に応じて、適宜設定することができる。

【0047】

(d) 工程：次に、除去工程により得られる柱状の空孔を有する多孔質膜を有した単結晶シリコン基板をアニールする。ここでのアニールは熱アニールでもよいし、レーザーアニールでもよい。酸素雰囲気中で熱アニールすることで、多孔質膜は酸化され、絶縁材料になる。また、水素雰囲気中など還元雰囲気中で熱アニール、さらにはレーザーアニールすることで電気伝導性を有する半導体材料から構成された多孔質膜が形成される。

【0048】

(e) 工程：次に、フォトリソグラフィーとドライエッチングあるいはウェットエッチング等により、不要な部分の多孔質膜及び酸化シリコンを除去する。

【0049】

(f) 工程：次に、フォトリソグラフィーとイオン注入装置を用いて、ソース領域及びドレイン領域を形成する。

【0050】

このような過程を経て、図 1 のような電界効果トランジスタの感応部に多孔体膜を有するセンサが形成される。

## 【0051】

なお、ここで特定の検出対象物質のみを多孔質膜内の細孔表面に付着させる為に、図4のように検出対象物質と選択的に結合する被検出物質を細孔内に導入することも可能である。

## 【実施例1】

## 【0052】

本実施例は、電界効果トランジスタの感応部（ゲート絶縁膜）上に、基板に対して垂直で円柱形状をした細孔を有した多孔質膜を有するセンサを、ガスセンサとして利用した場合を示す。ここでは、多孔質膜を構成する材料として、酸素を除く主成分がシリコンである場合を示すが、酸素を除く主成分がゲルマニウムまたはシリコンとゲルマニウムの複合物の場合でもほぼ同様のセンサ構成、作製方法及び効果が適応できる。

## 【0053】

まず、図6（a）のようにp型単結晶シリコン基板上に、熱酸化法により、酸化シリコン膜（ゲート酸化膜）を50nm形成する。次に、酸化シリコン膜上に、図6（b）のようにゲート絶縁膜である酸化シリコン上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、アルミニウムをアルミニウムとシリコンの全量に対して50atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ（101.6mm）の円形のアルミニウムシリコン混合ターゲットを用いた。アルミニウムシリコン混合ターゲットはアルミニウムの粉末とシリコンの粉末を50atomic%：50atomic%の割合で焼結したものをを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：30sccm、放電圧力：0.15Pa、投入電力：100Wとした。また、基板温度は100℃とした。

## 【0054】

なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8（a）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は4nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、それぞれのアルミニウム柱状構造体はお互いに独立していた。

## 【0055】

このように作製したアルミニウムシリコン混合膜を図6（c）のように98%濃硫酸溶液中にて24時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、酸素を除いた主成分をシリコンとした部材で構成された多孔質膜が作製された。なお、多孔質膜表面のシリコンは酸化されている。

## 【0056】

次に、FE-SEMにて、98%濃硫酸でエッチングしたアルミニウムシリコン混合膜（酸素を除く主成分をシリコンとした部材で構成された多孔質膜）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8（b）のように、シリコンの部材に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔の孔径は4nmであった。また、作製された多孔質膜は非晶質状態であった。

## 【0057】

次に、このように作製した多孔質膜を形成した単結晶シリコン基板を水素雰囲気中、800℃でアニールした。その結果、多孔質膜中のシリコンが結晶化し、p型多結晶シリコンからなる多孔質膜が酸化シリコン上に形成された（図7（d））。次に、フォトリソグラフィとドライエッチングあるいはウェットエッチング等により、不要な部分の多孔質膜及び酸化シリコンを除去する（図7（e））。さらにフォトリソグラフィとイオン注入装置を用いて、ソース領域及びドレイン領域を形成する（図7（f））。このような過程を経て、図7（f）のような多結晶シリコンにより構成された多孔体膜を有するセンサ（ガスセンサ）が形成される。

## 【0058】

なお、このように作製した多孔質膜を電界効果トランジスタの感応部上に形成したセン

サでNO<sub>2</sub>量、アンモニア量、水分子量（湿度）を変化させたところ、電界効果トランジスタ内のチャネルのコンダクタンスが変化し、気体分子の有無や量を測定することができた。

#### 【0059】

このように形成されたガスセンサによれば、細孔径が4 nmであり、細孔密度も $1.5 \times 10^{11}$ 個/cm<sup>2</sup>以上であるため、多孔質膜の表面積を著しく増加させることができ、測定感度を著しく増加させることが可能となる。また、細孔が基板にほぼ垂直で細孔径がほぼ一定である為、気体分子（ガス）の細孔表面への付着及び脱離をすばやく行うことが可能になり、応答性の優れたセンサを作製できる。

#### 【実施例2】

##### 【0060】

本実施例は、電界効果トランジスタの感応部（ゲート絶縁膜）上に、基板に対して垂直で円柱形状をした細孔を有した多孔質膜を有するセンサを、バイオセンサとして利用した場合を示す。ここでは、多孔質膜を構成する主成分が、酸化シリコンである場合を示す。

##### 【0061】

まず、図6（a）のようにp型単結晶シリコン基板上に、熱酸化法により、酸化シリコン膜（ゲート酸化膜）を50 nm形成する。次に、感応部であるゲート絶縁膜上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、アルミニウムをアルミニウムとシリコンの全量に対して60 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約100 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ（101.6 mm）の円形のアルミニウムシリコン混合ターゲットを用いた。アルミニウムシリコン混合ターゲットはアルミニウムの粉末とシリコンの粉末を60 atomic % : 40 atomic %の割合で焼結したものをを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：30 sccm、放電圧力：0.15 Pa、投入電力：100 Wとした。また、基板温度は100℃とした。

##### 【0062】

なお、FE-SEMにて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8（a）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は10 nmであり、その平均密度は $1.5 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>以上であった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、それぞれのアルミニウム柱状構造体はお互いに独立していた。

##### 【0063】

このように作製したアルミニウムシリコン混合膜を98%濃硫酸溶液中にて24時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、酸素を除く主成分をシリコンとした部材で構成された多孔体が作製された。なお、多孔質体表面のシリコンは酸化されている。

##### 【0064】

次に、FE-SEMにて、98%濃硫酸でエッチングしたアルミニウムシリコン混合膜（酸素を除く主成分をシリコンとした部材で構成された多孔体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8（b）のように、シリコンの部材に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔の平均孔径は10 nmであり、その平均密度 $1.5 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>以上であった。

##### 【0065】

次に、このように作製した多孔質膜を酸素雰囲気中、500℃でアニールした。その結果、多孔質膜中のシリコンが酸化し、酸化シリコンからなる多孔質膜が酸化シリコン上に形成された（図7（d））。次に、フォトリソグラフィとドライエッチングあるいはウェットエッチング等により、不要な部分の多孔質膜及び酸化シリコンを除去する（図7（e））。さらにフォトリソグラフィとイオン注入装置を用いて、ソース領域及びドレイン領域を形成する（図7（f））。このような過程を経て、図7（f）のようなゲート絶縁膜（酸化シリコン）上に、酸化シリコンからなる多孔質膜を形成したセンサが形成される。

## 【0066】

なお、本実施例で用いたセンサは水溶液に浸される環境下で使用される。従って、センサ用電界効果トランジスタのゲート部とソース領域間及びゲート部とドレイン領域間を絶縁するため、それらの上に絶縁膜及びパシベーション膜を形成することが好ましい（図示せず）。

## 【0067】

次に、特定の化学物質と結合する被検出物質を多孔質膜内の細孔内に導入する。ここでは被検出物質としてビオチンを用いた場合を簡単に説明する。まず、多孔質膜をシランカップリング剤で処理する。次に、ビオチンロングアームを用いて、ビオチンを多孔質膜内に結合させる。その結果、図4のようなセンサが完成する。なお、このように作製したセンサでの生体材料であるアビジンの量を変化させたところ、電界効果トランジスタでその存在の有無や量の変化を読むことができた。

## 【0068】

このように形成されたバイオセンサによれば、細孔密度を  $1.5 \times 10^{11}$  個/cm<sup>2</sup> 以上有しているため、被検出物質（ここではビオチン）を高密度に配置できる。その結果、測定感度を著しく増加させることが可能となる。また、細孔が基板にはほぼ垂直で細孔径がほぼ一定である為、検出物質である化学種の付着及び脱離をすばやく行うことが可能になり、応答性の優れたセンサを作製できる。また、細孔内に被検出物質が配置されているため、細孔より大きい他の不純物と被検出物質との結合による測定誤差を低減できる。

## 【0069】

なお、本実施例では、生体材料の選択的反応として、アビジンとビオチンの例を示したが、これに限定させるのではなく、ストレプトアビジンとビオチン等の選択的反応など様々な選択反応を利用できる。

## 【実施例3】

## 【0070】

本実施例は、電界効果トランジスタの感応部（ゲート絶縁膜）上に、基板に対して垂直で円柱形状をした細孔を有した多孔質膜を有するセンサを、酸及びアルカリ溶液のpH（ペーハー）を測定するpHセンサーとして利用した場合を示す。ここでは、多孔質膜を構成する材料が酸素を除いてシリコンである場合を示すが、ゲルマニウムまたはシリコンとゲルマニウムの複合物の場合でもほぼ同様のセンサ構成、作製方法及び効果が適応できる。

## 【0071】

まず、図6（a）のようにp型単結晶シリコン基板上に、熱酸化法により、酸化シリコン膜（ゲート酸化膜）を50nm形成する。次に、酸化シリコン膜上に、図6（b）のようにゲート絶縁膜である酸化シリコン上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、アルミニウムをアルミニウムとシリコンの全量に対して50atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ（101.6mm）の円形のアルミニウムシリコン混合ターゲットを用いた。アルミニウムシリコン混合ターゲットはアルミニウムの粉末とシリコンの粉末を50atomic%：50atomic%の割合で焼結したものをを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：30sccm、放電圧力：0.15Pa、投入電力：100Wとした。また、基板温度は100℃とした。

## 【0072】

なお、FE-SEMにて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8（a）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は4nmであり、平均密度は  $1.5 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> 以上であった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、それぞれのアルミニウム柱状構造体はお互いに独立していた。

## 【0073】

このように作製したアルミニウムシリコン混合膜を図6（c）のように98%濃硫酸溶

液中にて24時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、酸素を除いた主成分をシリコンとした部材で構成された多孔質膜が作製された。なお、多孔質膜表面のシリコンは酸化されている。

#### 【0074】

次に、FE-SEMにて、98%濃硫酸でエッチングしたアルミニウムシリコン混合膜（酸素を除く主成分をシリコンとした部材で構成された多孔質膜）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8(b)のように、シリコンの部材に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔の孔径は4nmであり、平均細孔密度は $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上であった。

#### 【0075】

次に、このように作製した多孔質膜を水素雰囲気中、800℃でアニールした。その結果、多孔質膜中のシリコンが結晶化し、p型多結晶シリコンからなる多孔質膜が酸化シリコン上に形成された（図7(d)）。次に、フォトリソグラフィーとドライエッチングあるいはウエットエッチング等により、不要な部分の多孔質膜及び酸化シリコンを除去する（図7(e)）。さらにフォトリソグラフィーとイオン注入装置を用いて、ソース領域及びドレイン領域を形成する（図7(f)）。このような過程を経て、図7(f)のような多結晶シリコンにより構成された多孔体膜を有するセンサ（pHセンサ）が形成される。

#### 【0076】

次に、トリアミノプロピルエトキシシラン（3-APTES）で多孔質膜内の細孔表面を修飾した。この結果、図7(f)に示したようなセンサが完成した。

#### 【0077】

なお、このように作製したセンサでpHを変化させた溶液に浸した所、電界効果トランジスタによりその変化を読むことができた。

#### 【0078】

このように形成されたpHセンサによれば、細孔径が4nmであり、その平均細孔密度が $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上であるため、多孔質膜の比表面積を著しく増加させることができ、感度を著しく増加させることが可能となる。また、細孔が基板にほぼ垂直で細孔径がほぼ一定である為、化学種の付着及び脱離をすばやく行うことが可能になり、応答性の優れたセンサを作製できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0079】

【図1】本発明のセンサの一例を示す概略図である。

【図2】本発明のセンサに使用される多孔質体の一例を示す概略図である。

【図3】本発明のセンサの一例を示す概略図である。

【図4】本発明のセンサの一例を示す概略図である。

【図5】本発明のセンサの一例を示す概略図である。

【図6】本発明のセンサの製造方法の一例を示す説明図である。

【図7】本発明のセンサの製造方法の一例を示す説明図である。

【図8】本発明のセンサに使用される多孔質膜の製造方法の一例を示す概略図である。

。【図9】従来のセンサの一例である。

#### 【符号の説明】

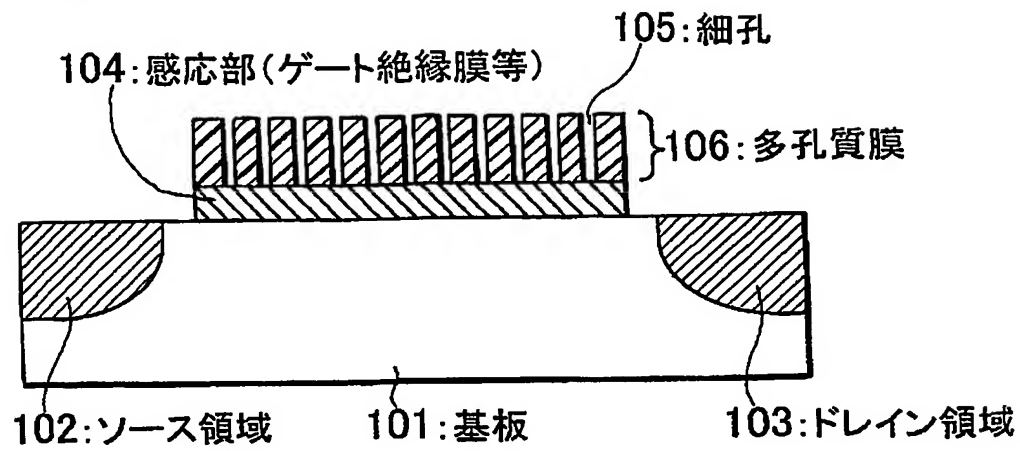
#### 【0080】

- 101、113、121、131、141、151 基板
- 102、128、174 ソース領域
- 103、129、175 ドレイン領域
- 104、122、142、152、172 感応部（ゲート絶縁膜等）
- 105、111、125、135 細孔
- 106、126、127、136、145、156、171 多孔質膜
- 112 部材

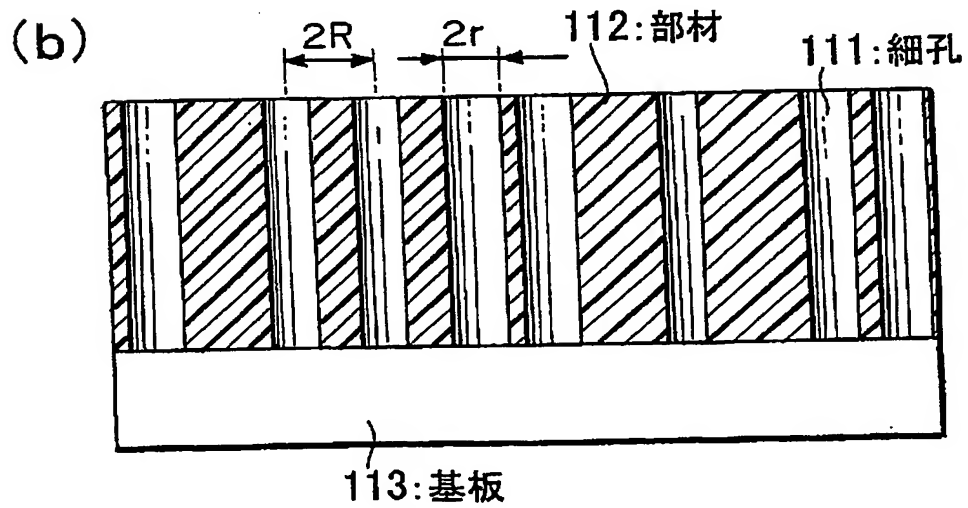
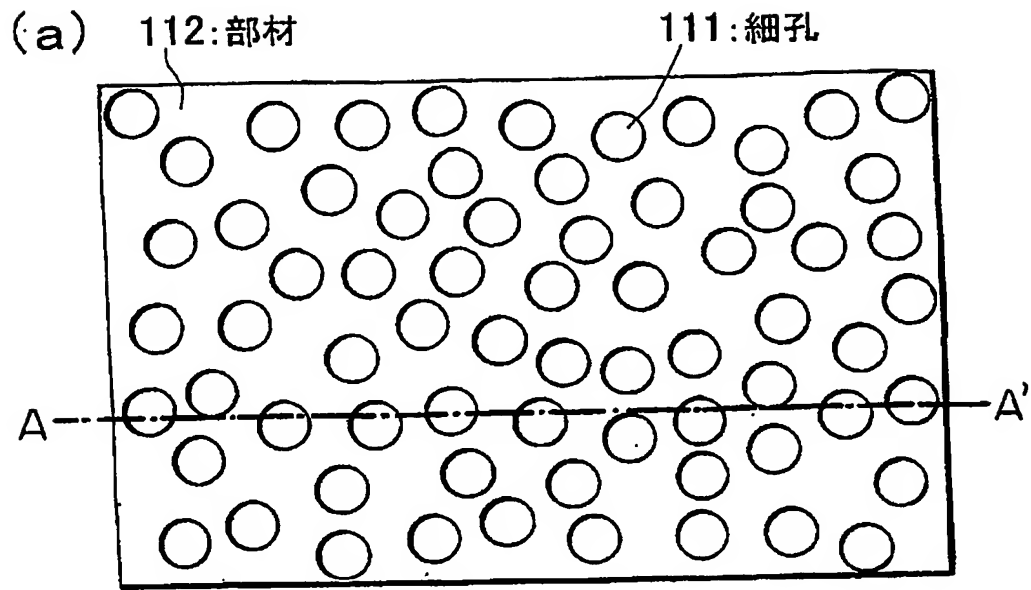
- 1 2 3、1 3 4 第一の成分と第二の成分の混合膜
- 1 2 4、1 3 3 第一の成分（アルミニウム）
- 1 3 2、1 4 3、1 5 3 第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分
- 1 4 4 気体分子
- 1 5 4 被検出物質
- 1 5 5 検出対象物質（生体分子）
- 1 7 3 ゲート電極

【書類名】 図面

【図 1】

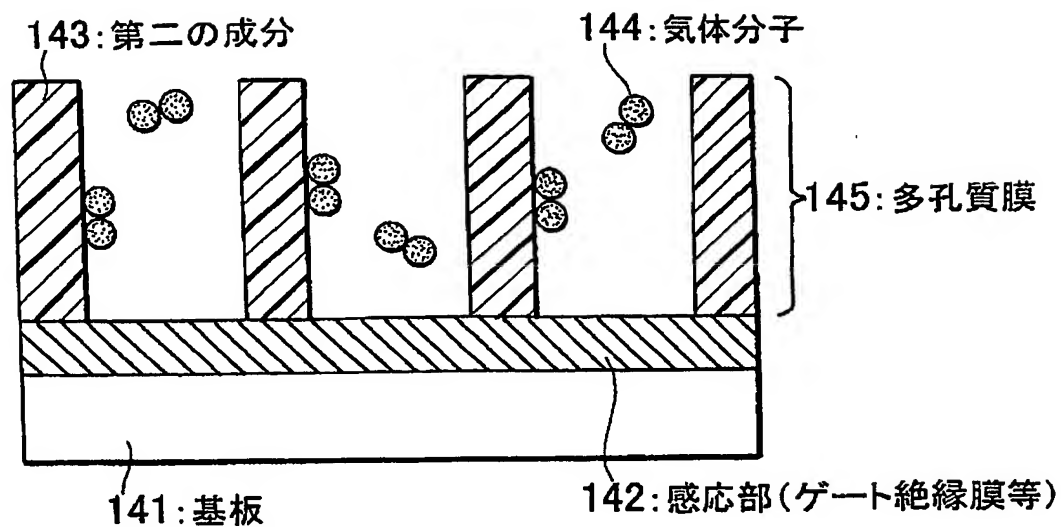


【図 2】

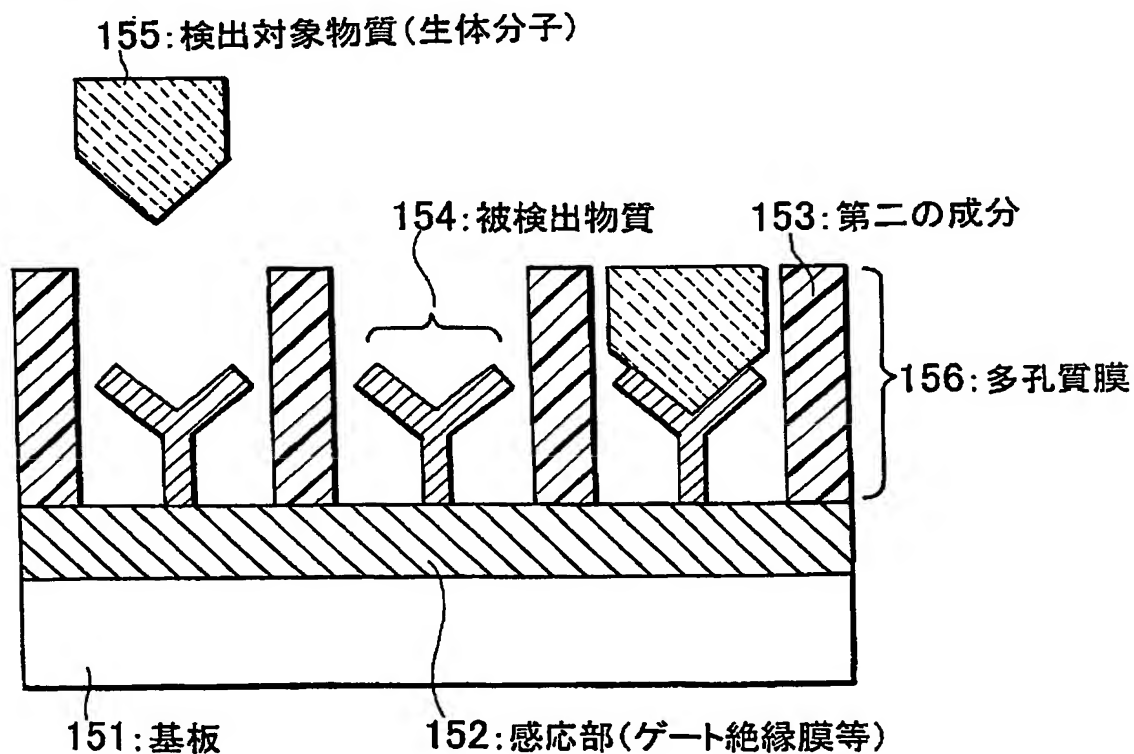




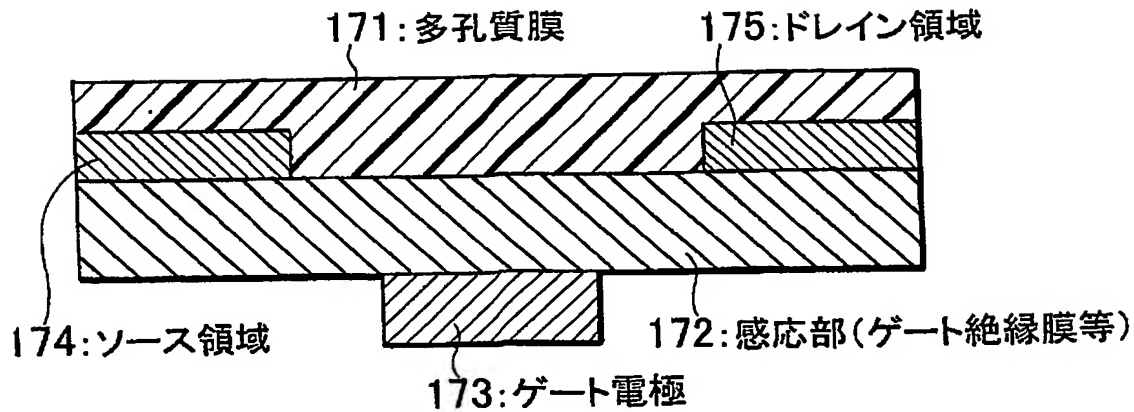
【図 3】



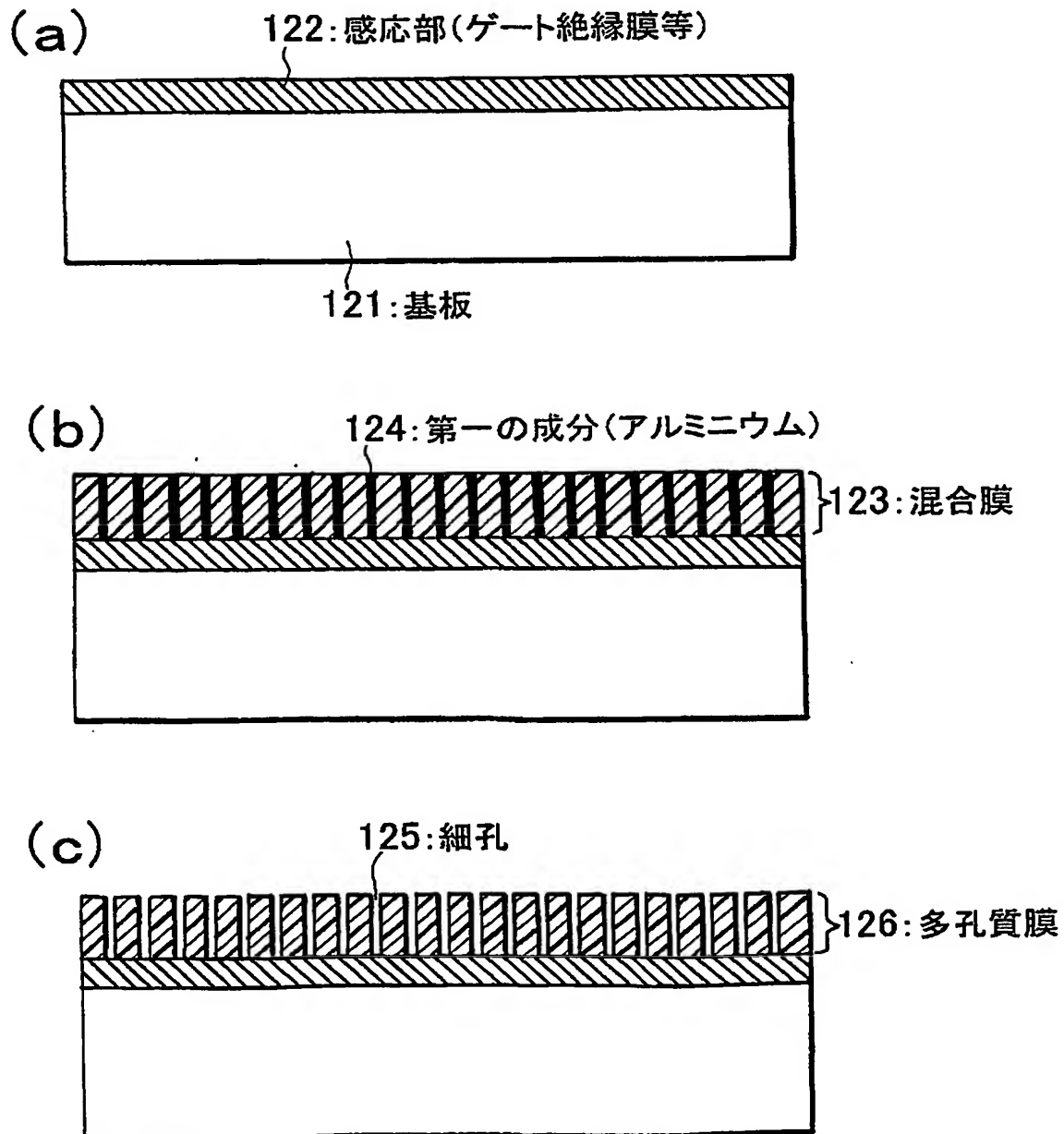
【図 4】



【図 5】

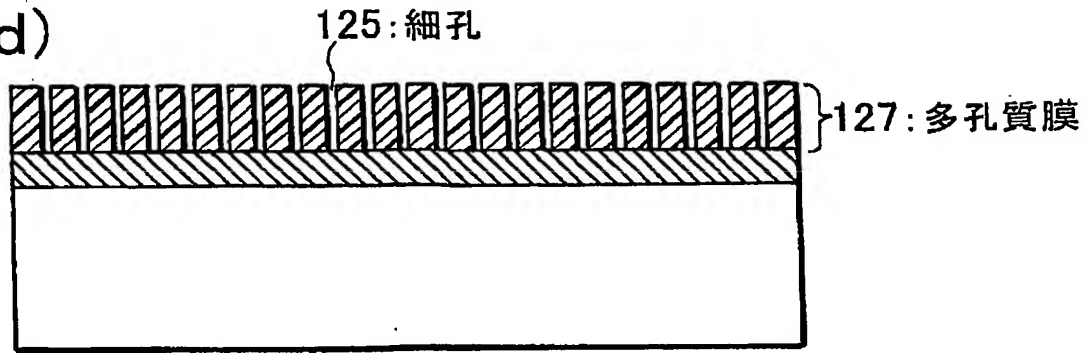


【図 6】

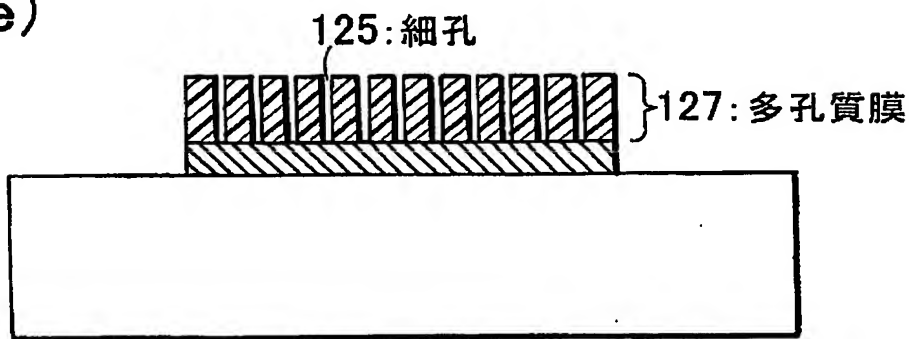


【図 7】

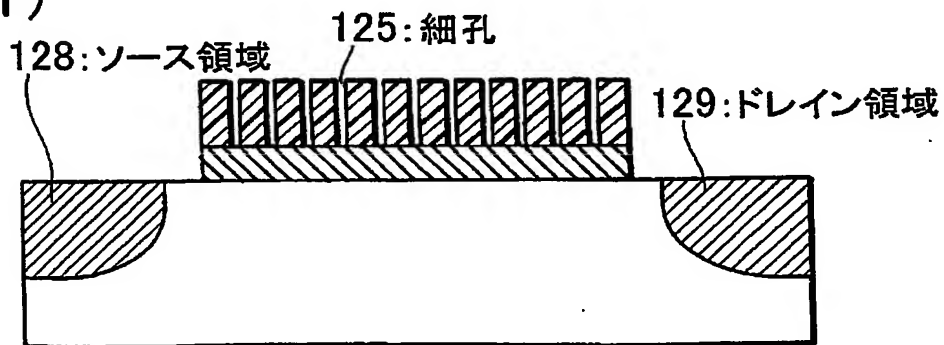
(d)



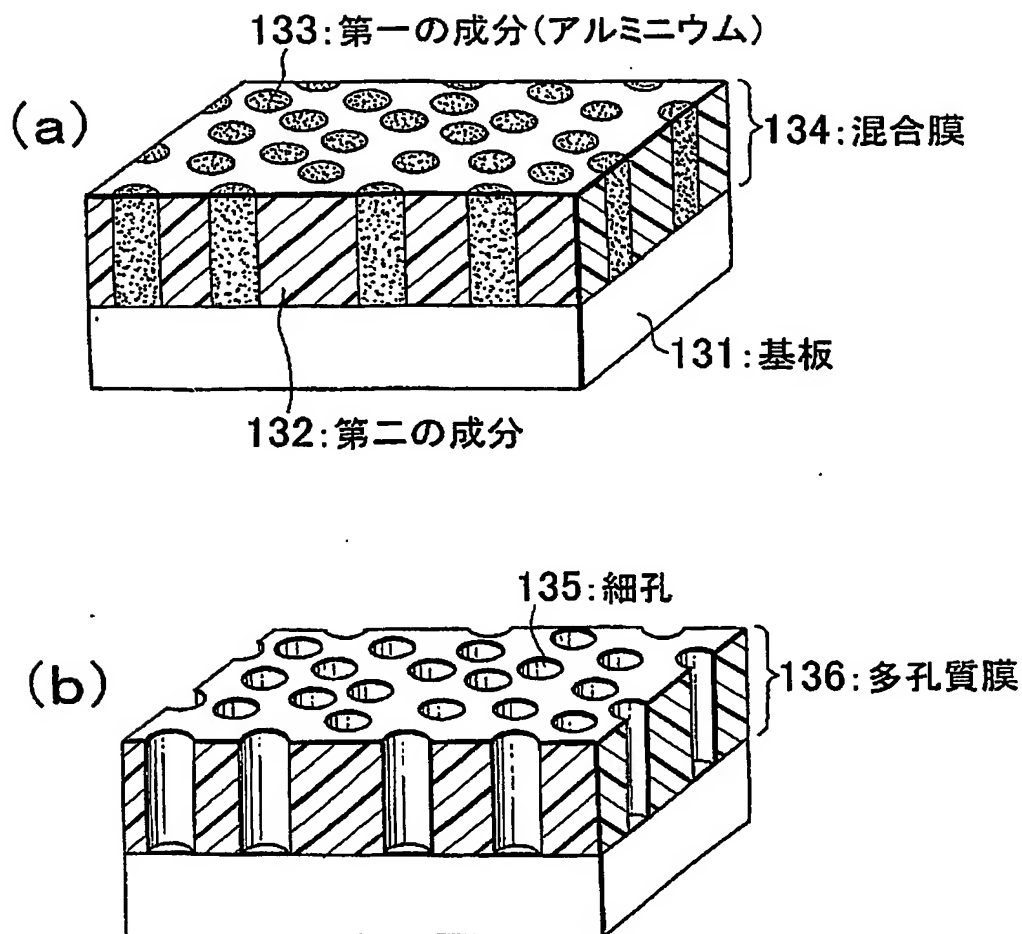
(e)



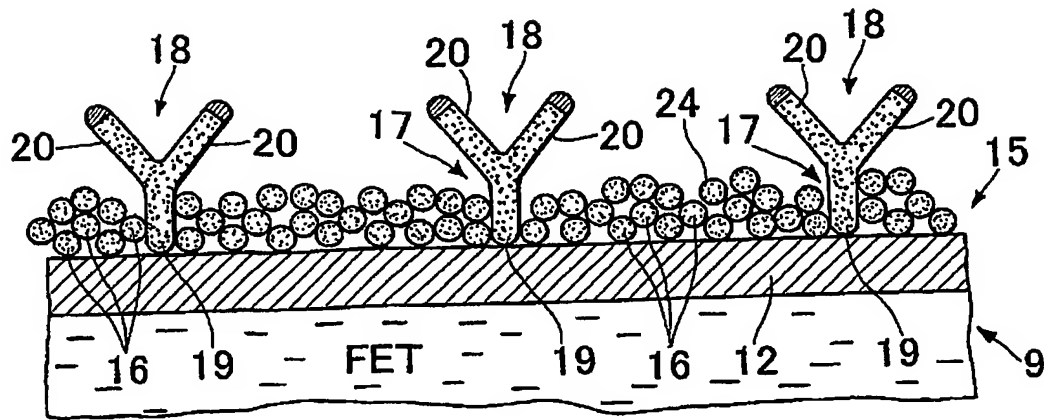
(f)



【図 8】



【図9】



- 9:電界効果トランジスタ
- 12:酸化ケイ素層
- 15:接触面被覆
- 16:クラスター
- 17:間隙
- 18:免疫レセプター
- 19:保持領域
- 20:末端
- 24:活性の接触面

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】多孔質膜を電界効果トランジスタの感応部に形成することで、測定感度が高く応答性に優れたセンサを提供する。

【解決手段】電界効果トランジスタの感応部（ここではゲート絶縁膜）上に形成された基板に対してほぼ垂直に形成された円柱状の細孔 105 を有する多孔質体 106 と電界効果トランジスタから構成される。多孔質膜として基板に垂直な細孔を有するシリコンまたはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合物を主成分（酸素を除く）とする半導体材料からなる多孔質膜、あるいは、酸化シリコンを主成分とする絶縁体材料からなる多孔質膜を使用する。多孔質膜内の細孔は円柱状であり、細孔の平均孔径は 1 ナノメートル以上 20 ナノメートル以下で、その平均密度は  $1.5 \times 10^{11}$  個 /  $\text{cm}^2$  以上である。

【選択図】図 1

特願 2003-291523

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月30日

新規登録

東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キャノン株式会社